

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289255

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
 C08F 2/16
 C08F 2/44
 C08F 4/04
 C08F 4/32
 C08F216/00
 C08F218/00
 C08F220/10
 C08F220/34
 C08F220/54
 H01M 4/02
 H01M 4/58

(21)Application number : 2002-000877

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.2002

(72)Inventor : RI YOHAN
 JUNG CHOOOL-SOO
 LEE KYOUNG-HEE

(30)Priority

Priority number : 2001 200100667 Priority date : 05.01.2001 Priority country : KR

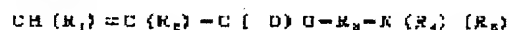
(54) POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

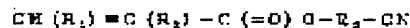
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte and a lithium secondary battery containing the same.

SOLUTION: The polymer electrolyte is produced by polymerizing a composition comprising (a) 0.1-90 mass% of a compound represented by the following chemical formula 1, a compound represented by the following chemical formula 2 or a mixture thereof, (b) 0.1-90 mass% of a compound represented by the following chemical formula 3, and (c) 9.8-99.8 mass% of a nonaqueous organic solvent containing 0.5-2.0 mole/liter of a lithium salt.

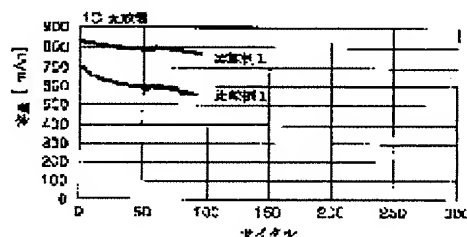
<化学式1>



<化学式2>



<化学式3>



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.07.2004

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289255

(P2002-289255A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/16		C 0 8 F 2/16	4 J 0 1 5
2/44		2/44	A 4 J 1 0 0
4/04		4/04	5 H 0 2 9
4/32		4/32	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-877 (P2002-877)
(22) 出願日 平成14年1月7日 (2002. 1. 7)
(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 0 0 0 6 6 7
(32) 優先日 平成13年1月5日 (2001. 1. 5)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817
三星エスディアイ株式会社
大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地
(72) 発明者 李 鎔 範
大韓民国ソウル特別市江南区開浦洞12番地
大峙アパート219棟1212号
(72) 発明者 鄭 ▲てつ▼ 洙
大韓民国忠清南道天安市雙龍洞1233番地
光明アパート106棟101号
(74) 代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質およびこれを含むリチウム2次電池

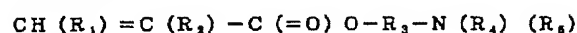
(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質およびこれを含むリチウム2次電池を提供する。

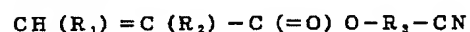
【解決手段】 (a) 下記化学式1で表示される化合物、下記化学式2で表示される化合物またはこれらの混合物0. 1～90質量%、(b) 下記化学式3で表示される化合物0. 1～90質量%および(c) リチウム塩を0. 5～2. 0モル/リットル含む非水系有機溶媒9. 8～99. 8質量%を含む組成物を重合して製造される。

【化1】

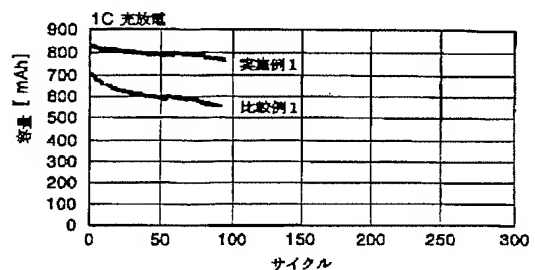
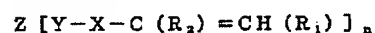
<化学式1>



<化学式2>



<化学式3>



* (c) リチウム塩を0.5ないし2.0モル/リットル含む非水系有機溶媒9.8ないし99.8質量%を含む組成物を重合して製造されることを特徴とする高分子電解質；

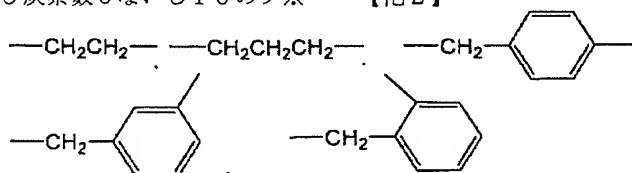
【化1】

*

$$\text{CH}(\text{R}_1) = \text{C}(\text{R}_2) - \text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_3-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)$$
$$\text{CH (R}_1\text{) = C (R}_2\text{) - C (=O) O-R}_3\text{-CN}$$
$$Z [Y-X-C (R_2) =CH (R_1)]_n$$

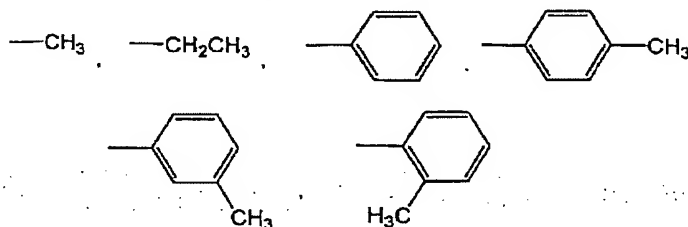
※ ッ素化アリール基よりなる群から選択されてなるいずれ
 か一つであり、

【化2】



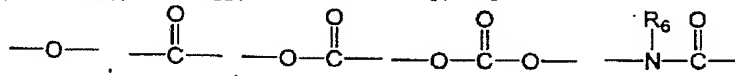
★有することができる。

【化3】



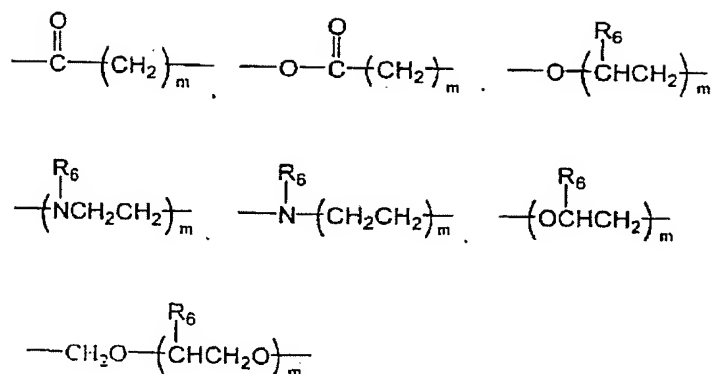
☆ル基またはブチル基を表し、

【化4】



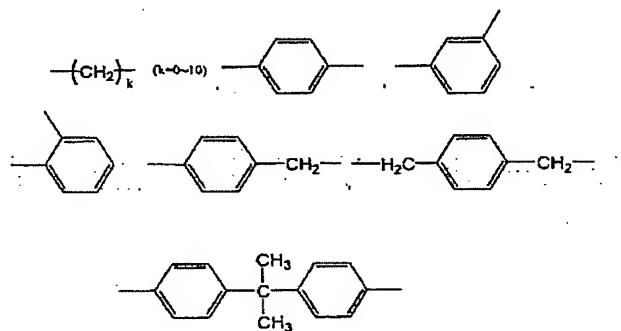
る。

【化5】

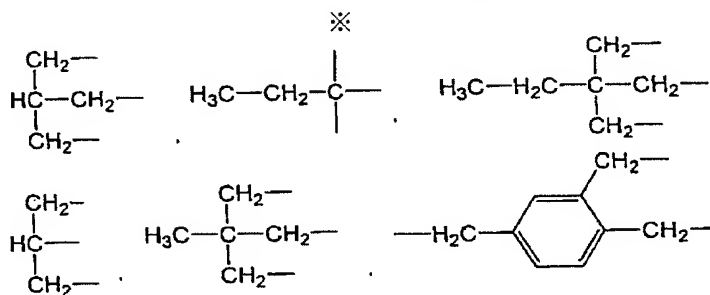


n は 1 ～ 6 の整数であり、各 n 値によって Z は次の構造を有する。n = 1 のとき、Z は水素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり n = 2 のとき、Z は次の群か*

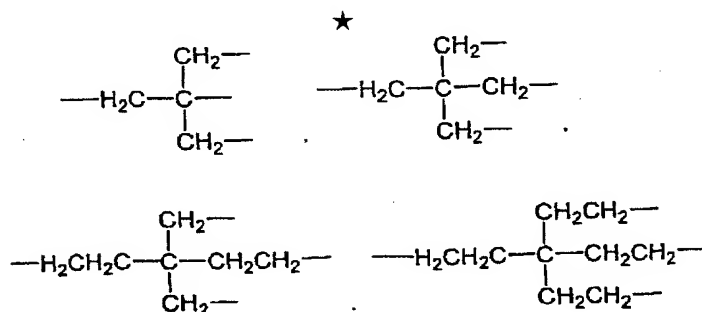
* ら選択されたいずれか一つであり、
【化 6】



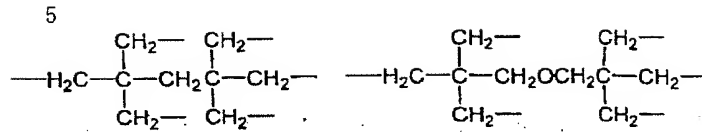
n = 3 のとき、Z は次の群で選択されたいずれか一つであり、
※ 【化 7】



n = 4 のとき、Z は次の群から選択されたいずれか一つであり、
★ 【化 8】



n = 5 または 6 のとき、Z は次の群から選択されたいずれか一つである。
【化 9】



なお、 $n=5$ のときの Z は、上記式中、 $-[-Y-X-C(R_2)=CH(R_1)]$ の原子団と結合し得る6箇所のうちのいずれか1箇所が水素原子と結合してなるものである。

【請求項2】 上記組成物が、ベンゾフェノン系化合物、ジアシルパーオキシド系化合物、アゾ系化合物、パーオキシエステル系化合物およびパーオキシカーボネート系化合物よりなる群から選択されるいずれか一つ以上の重合開始剤を上記化学式1、2および3で表示される化合物の総量を基準として0.1ないし10質量%さらに含むことを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。

【請求項3】 上記ベンゾフェノン系化合物は、ベンゾフェノンまたは置換されたベンゾフェノンであることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質。

【請求項4】 上記ジアシルパーオキシド系化合物は、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチルまたは過酸化ラウロイルであることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質。

【請求項5】 上記アゾ系化合物は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)またはアゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)であることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質。

【請求項6】 上記パーオキシエステル系化合物は、 t -ブチルパーオキシエステルまたは t -アミルパーオキシベンゾエートであることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質。

【請求項7】 上記パーオキシカーボネート系化合物は、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートまたは t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネートであることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質。

【請求項8】 上記重合が、熱重合、電子ビームによる重合またはUVによる重合よりなることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。

【請求項9】 上記熱重合の場合、重合温度が20ないし100℃であることを特徴とする請求項8に記載の高分子電解質。

【請求項10】 上記UV重合の場合、200ないし400nmの波長の光を使用することを特徴とする請求項8に記載の高分子電解質。

【請求項11】 上記リチウム塩が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択されてなる一つ以上であることを特徴とする請求項1に記載の

高分子電解質。

【請求項12】 上記非水系有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、トリグリム、テトラグリム、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンおよびブチロラクトンよりなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質。

【請求項13】 (a) リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードおよびアノードと、

(b) 上記カソードまたは上記アノードに請求項1ないし請求項12のいずれか一項に記載の組成物を添加して重合してなる高分子電解質とを含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項14】 上記カソードと上記アノードとの間に介在された多孔性セパレータをさらに含むことを特徴とする請求項13に記載のリチウム2次電池。

【請求項15】 リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードとアノード、およびこれらの上に介在された多孔性セパレータを具備する電池組立体を内蔵しているケース内に請求項1ないし請求項12のいずれか一項による組成物が重合されてなる高分子電解質が含まれていることを特徴とするリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム2次電池に係り、より詳細にはゲル状態の電解液を使用して安全性と信頼性を向上させたリチウム2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム2次電池は、リチウムイオンがカソードとアノードとの間を往復することによって電気を生じる。このようなリチウム2次電池は、ニッケルカドミウム電池およびニッケル水素電池に比べて体積対比エネルギー密度と電圧が高く、電池の重さはこのようなニッケルカドミウム電池とニッケル水素電池に比べて1/2程度しかないために携帯用電子機器の小型軽量化および長時間使用に適している。

【0003】 前述したようにリチウム2次電池は、従来のニッケルカドミウム電池およびニッケル水素電池に比べて電圧が高く、はるかに多数回の充放電サイクルが可能で環境にやさしいために次世代高性能バッテリーとして注目されている。しかし、リチウム2次電池は爆発などの危険性があるため安全性を確保することが大きい課題になっている。

【0004】 一方、リチウム2次電池は、電解質の種類によって液体電解質を使用するリチウムイオン電池と固

体状またはゲル状の電解質を使用するリチウムイオンポリマー電池とに分けられる。

【0005】リチウムイオン電池は、電極組立体を密封するケースとして円筒形ケースまたは角形ケースを使用することが一般的である。しかし、最近はこのようなケースの代わりにパウチ (pouch) を使用する方法が好まれている。その理由はケースとしてパウチを使用すれば、単位質量および体積当たりエネルギー密度がさらに高くなり、電池の軽薄化が可能になるだけではなくケース材料費が少なくなからである。

【0006】図1は、ケースとしてパウチを使用するリチウムイオン電池の一例を模式的に示す分離斜視図である。

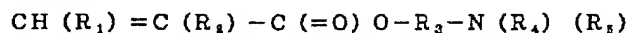
【0007】図1を参照すれば、リチウムイオン電池はカソード11、アノード12およびセパレーター13を含む電極組立体10と、この電極組立体10を包んで密封するケース9とを具備してなる。この時、電極組立体はカソードとアノードとの間にセパレーターを挿入してこれを巻き取って形成したものである。そして、上記電極組立体10と外部との電氣的通路の役割をするカソードタップ14およびアノードタップ14'は、カソードおよびアノードから引出されて電極端子15、15'を形成する。

【0008】図2は、従来のリチウムイオンポリマー電池の一例を模式的に示す分離斜視図である。

【0009】これを参照すれば、リチウムイオンポリマー電池は、カソード、アノードおよびセパレーターを具備する電極組立体21と、上記電極組立体21を包んで密封するケース22とを具備してなる。そして、上記電極組立体21で生じた電流を外部に誘導するための電氣的通路の役割をする電極端子24、24'は、カソードおよびアノードに設けられたカソードタップ23およびアノードタップ23'に連結されてケース22の外に所定長さ露出されるように設けられている。

【0010】前述したように図1のリチウムイオン電池および図2のリチウムイオンポリマー電池では、電極端子15、15'、24、24'の一部分だけを露出させたままケース9、22内に電極組立体10、21を入れてここに電解液を注入した後、熱と圧力を加えて上部ケースの縁部と下部ケースの縁部の熱接着性物質同士で接

*40 <化学式1>



<化学式2>



<化学式3>



【0017】上記化学式1、2および3中、R₁およびR₂は、互いに独立的に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のフッ素化アルキル基、炭素

* 着させて密封することによって電池を完成する。

【0011】図1に示された液体電解液を使用するリチウムイオン電池は、外部の衝撃によるケース9の破損時に漏れの問題が発生し、高温に放置する時に沸点が低い有機溶媒の蒸発により電極組立体やパウチが膨らむ現象が発生する。

【0012】このような問題点を解決するために液状の電解質の代わりに固体状またはゲル状の高分子電解質を電極表面にコーティングしたり、液状の電解質と高分子化および架橋しうるモノマーまたはポリマーの混合物を電極表面にキャストした後、紫外線、電子ビーム、または熱により硬化させて電池を製造する方法などが提案されている(米国特許第5,972,539号、米国特許第5,279,910号、米国特許第5,972,539号、米国特許第5,437,942号および米国特許第5,340,368号)。しかし、上記方法を適用する場合、電池製造工程上の問題点だけでなく、性能面でも満足すべき水準に達していない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする技術的課題は、上記問題点を解決して電解液によるスウェリング (swelling) 現象を効果的に抑制して耐漏れ性を高めて電池の信頼性および安全性低下を未然に防止できる高分子電解質およびリチウム2次電池を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するための本発明は、下記(1)~(15)の高分子電解質およびこれを含むリチウム2次電池により達成されるものである。

【0015】(1) (a) 下記化学式1で表示される化合物、下記化学式2で表示される化合物またはこれらの混合物0.1~90質量%、(b) 下記化学式3で表示される化合物0.1~90質量%、および(c)

リチウム塩を0.5~2.0モル/リットル含む非水系有機溶媒9.8~99.8質量%を含む組成物を重合して製造されることを特徴とする高分子電解質：

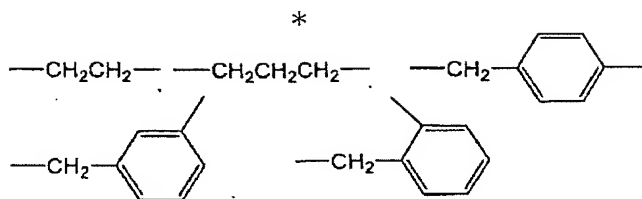
【0016】

【化10】

数6~10のアリール基、および炭素数6~10のフッ素化アリール基よりなる群から選択されてなるいずれか一つであり、R₃は次の群から選択されてなるいずれか

一つであり、
【0018】

* 【化11】

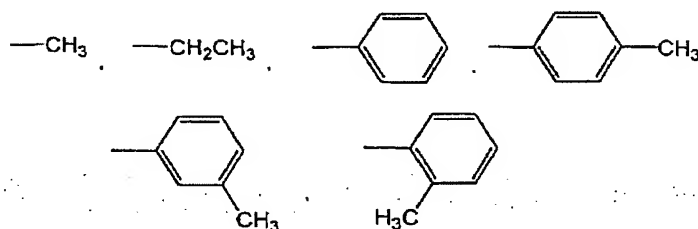


【0019】 R_4 および R_5 は、互いに独立的に次の群から選択されてなるいずれか一つであり、 R_4 と R_5 は、相
等しい構造を有することができる。

※ 【0020】

10 【化12】

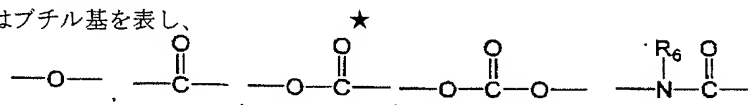
※



【0021】 X は、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、ここで R_6 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基を表し、

20★ 【0022】

【化13】

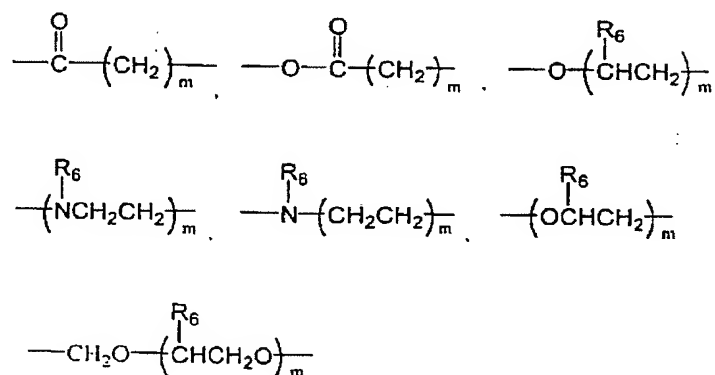


【0023】 Y は、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、ここで R_6 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基を表し、 $m=0\sim10$ ☆

☆の整数である。

【0024】

【化14】



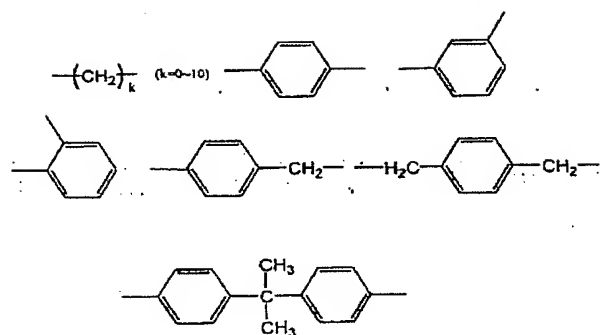
【0025】 n は1～6の整数であり、各 n 値によって Z は次の構造を有する。

【0026】 $n=1$ のとき、 Z は水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 $n=2$ のとき、 Z は次の

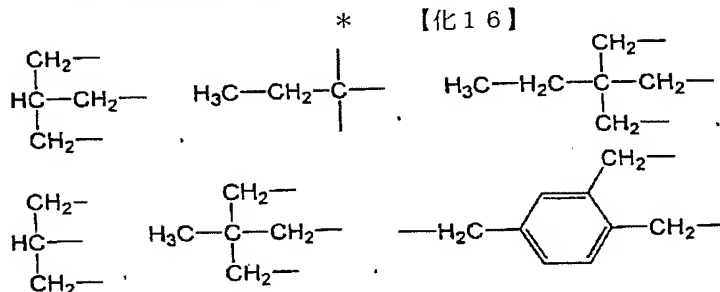
群から選択されたいずれか一つであり、

【0027】

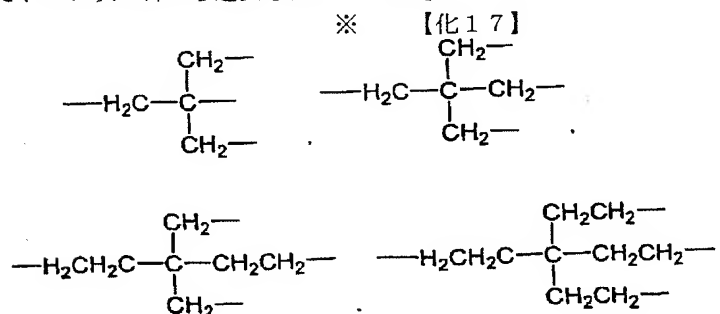
【化15】



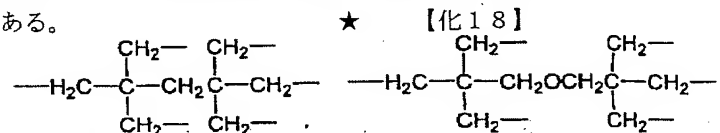
【0028】 $n=3$ のとき、Zは次の群で選択されたい
ずれか一つであり、



【0030】 $n=4$ のとき、Zは次の群から選択されたい
いずれか一つであり、



【0032】 $n=5$ または 6 のとき、Zは次の群から選
択されたいずれか一つである。



【0034】 なお、 $n=5$ のときのZは、上記式中、
[—Y—X—C(R₂)=CH(R₁)] の原子団と結合
し得る6箇所のうちのいずれか1箇所が水素原子と結合
してなるものである。

【0035】 (2) 上記組成物が、ベンゾフェノン系
化合物、ジアシルパーオキシド系化合物、アゾ系化合
物、パーオキシエステル系化合物およびパーオキシカー
ボネート系化合物よるなる群から選択されるいずれか一
つ以上の重合開始剤を上記化学式1、2および3で表示
される化合物の総量を基準として0.1～10質量%さら
に含むことを特徴とする上記(1)に記載の高分子電
解質。

【0036】 (3) 上記ベンゾフェノン系化合物は、
ベンゾフェノンまたは置換されたベンゾフェノンである
ことを特徴とする上記(2)に記載の高分子電解質。

【0037】 (4) 上記ジアシルパーオキシド系化合
物は、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチルまたは過酸化
ラウロイルであることを特徴とする上記(2)に記載の
高分子電解質。

【0038】 (5) 上記アゾ系化合物は、アゾビスイ
ソプロピロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロ
ニトリル)またはアゾビス(シクロヘキサンカルボニ
トリル)であることを特徴とする上記(2)に記載の高分
子電解質。

【0039】(6) 上記パーオキシエステル系化合物は、*t*-ブチルパーオキシエステルまたは*t*-アミルパーオキシベンゾエートであることを特徴とする上記

(2)に記載の高分子電解質。

【0040】(7) 上記パーオキシカーボネート系化合物は、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートまたは*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネートであることを特徴とする上記(2)に記載の高分子電解質。

【0041】(8) 上記重合が、熱重合、電子ビームによる重合またはUVによる重合よりなることを特徴とする上記(1)に記載の高分子電解質。

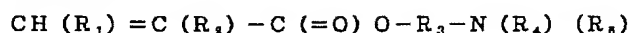
【0042】(9) 上記熱重合の場合、重合温度が20ないし100℃であることを特徴とする上記(8)に記載の高分子電解質。

【0043】(10) 上記UV重合の場合、200ないし400nmの波長の光を使用することを特徴とする上記(8)に記載の高分子電解質。

【0044】(11) 上記リチウム塩が、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiAsF₆およびLiN(CF₃SO₂)₂よりなる群から選択されてなる一つ以上であることを特徴とする上記(1)に記載の高分子電解質。

【0045】(12) 上記非水系有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、トリグリム、テトラグリム、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンおよびγ-ブチロラクトンよりなる群から選択された一つ以上*

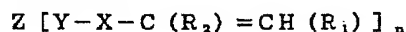
<化学式1>



<化学式2>



<化学式3>



【0051】上記化学式1、2および3中、R₁およびR₂は、互いに独立的に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のフッ素化アルキル基、炭素数6~10のアリール基、および炭素数6~10のフッ素化アリール基よりなる群から選択されてなるいずれ※

※であることを特徴とする上記(1)に記載の高分子電解質。

【0046】(13) (a) リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードおよびアノードと、(b) 上記カソードまたは上記アノードに上記(1)~(12)のいずれか一つの組成物を添加して重合してなる高分子電解質を含むことを特徴とするリチウム2次電池。

【0047】(14) 上記カソードと上記アノードとの間に介在された多孔性セパレータをさらに含むことを特徴とする上記(13)に記載のリチウム2次電池。

【0048】(15) リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードとアノード、およびこれらの間に介在された多孔性セパレータを具備する電池組立体を内蔵しているケース内に上記(1)~(12)のいずれか一項による組成物が重合されてなる高分子電解質が含まれていることを特徴とするリチウム2次電池。

【0049】

【発明の実施の形態】本発明の高分子電解質は、(a)

下記化学式1で表示される化合物、下記化学式2で表示される化合物またはこれらの混合物0.1~90質量%、(b) 下記化学式3で表示される化合物0.1~90質量%、および(c) リチウム塩を0.5~2.0モル/リットル含む非水系有機溶媒9.8~99.8質量%、を含む組成物を重合して製造されることを特徴とするものであり、本発明のリチウム2次電池は、上記高分子電解質を含むことを特徴とするものである。

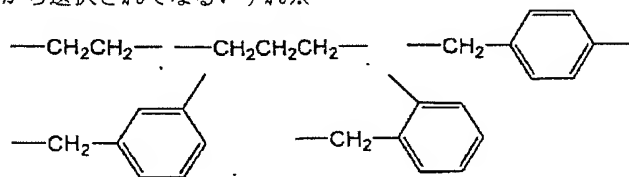
【0050】

【化19】

※か一つであり、R₃は、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、

【0052】

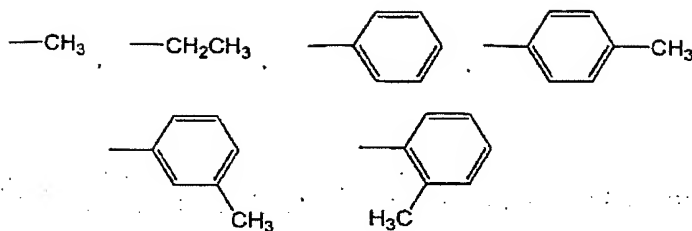
【化20】



【0053】R₄およびR₅は、互いに独立的に、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、R₄とR₅は相等的構造を有することができる。

【0054】

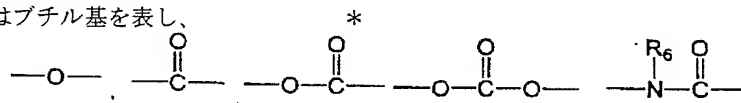
【化21】



【0055】Xは、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、ここでR₆は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基を表し、

* 【0056】

【化22】

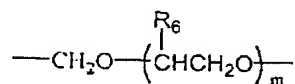
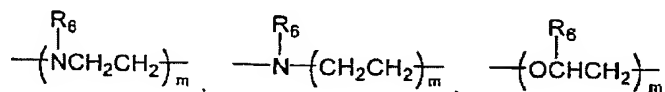
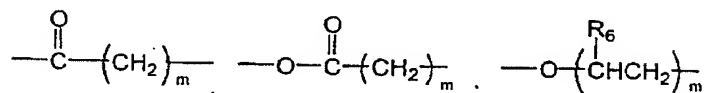


【0057】Yは、次の群から選択されてなるいずれか一つであり、ここでR₆は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基を表し、m=0~10※

※の整数である。

【0058】

【化23】



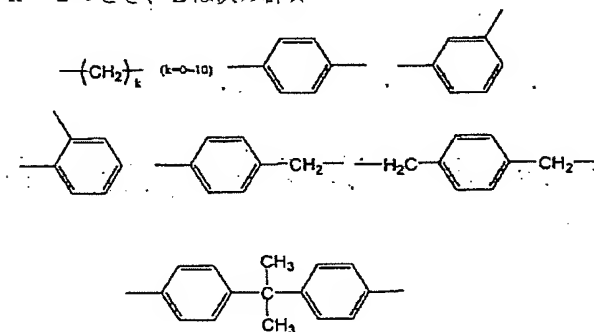
【0059】nは1~6の整数であり、各n値によってZは次の構造を有する。

【0061】

【0060】n=1のとき、Zは水素原子または炭素数

【化24】

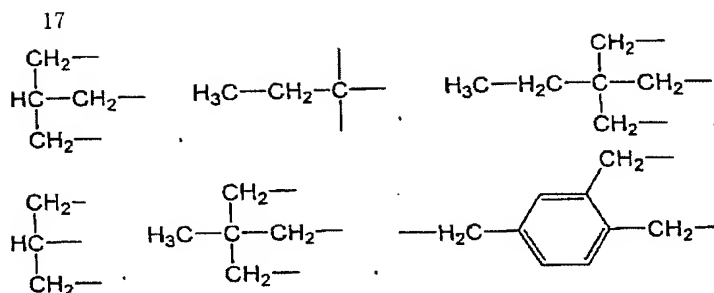
1~12のアルキル基でありn=2のとき、Zは次の群★



【0062】n=3のとき、Zは次の群で選択されたいずれか一つであり、

【0063】

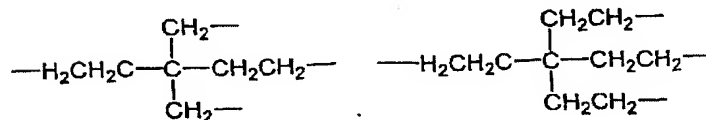
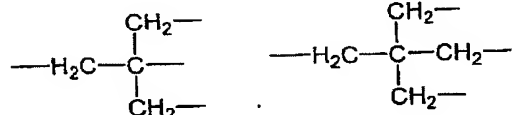
【化25】



【0064】 $n=4$ のとき、Z は次の群から選択されたいずれか一つであり、

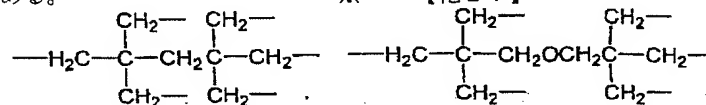
* 【0065】

*10 【化26】



【0066】 $n=5$ または 6 のとき、Z は次の群から選択されたいずれか一つである。

※ 【化27】



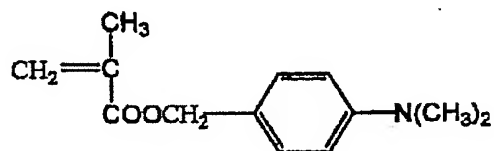
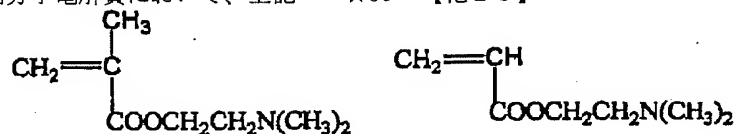
【0068】 なお、 $n=5$ のときの Z は、上記式中、 $[-Y-X-C(R_2)=CH(R_1)]$ の原子団と結合し得る 6 箇所の中のいずれか 1 箇所が水素原子と結合してなるものである。

★ (a) の化学式 1 で表示される化合物の具体的な例としては、下記に示すものなどが例示できるがこれらに制限されるべきものではない。

【0070】

【0069】 本発明の高分子電解質において、上記

★30 【化28】

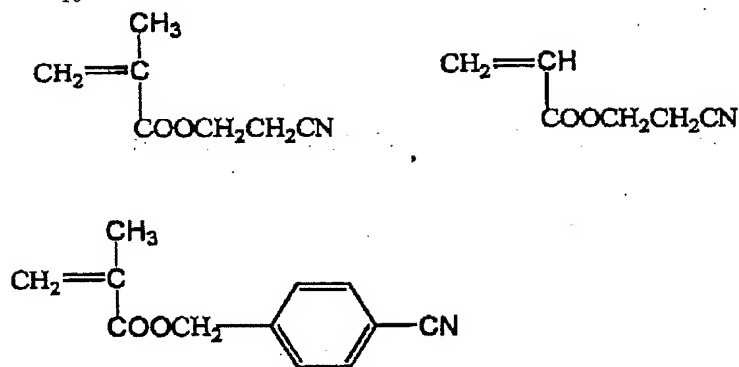


【0071】 本発明の高分子電解質において、上記 (a) の化学式 2 で表示される化合物の具体的な例としては、下記に示すものなどが例示できるがこれらに制限

されるべきものではない。

【0072】

【化29】

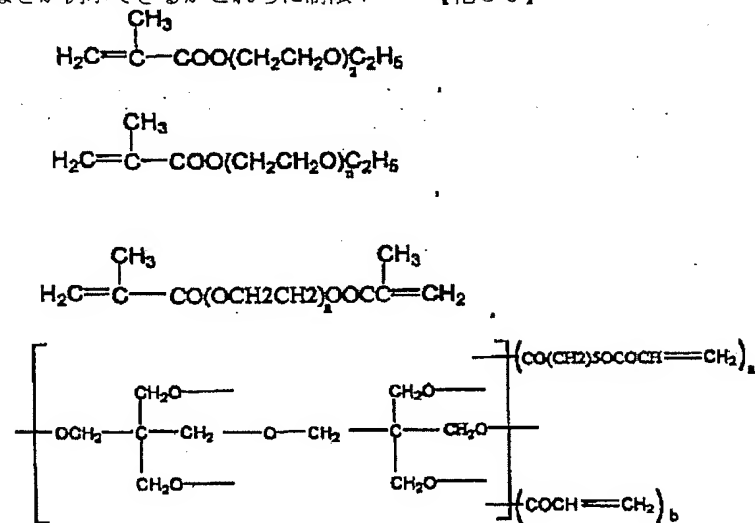


【0073】本発明の高分子電解質において、上記
(b) の化学式 3 で表示される化合物の具体的な例とし
ては、下記に示すものなどが例示できるがこれらに制限*

* されるべきものではない。

【0074】

【化 30】



a + b = 6

【0075】本発明の高分子電解質において、上記
(a) の化学式 1 で表示される化合物、化学式 2 で表示
される化合物またはこれらの混合物の含有量が組成物の
総量を基準にして 0.1 質量%未満の場合には添加の効
果が十分でなく、90 質量%を超える場合には電池性能
が低下するので好ましくない。

【0076】本発明の高分子電解質において、上記
(b) の化学式 3 で表示される化合物の含有量が組成物
の総量を基準にして 0.1 質量%未満の場合には添加の
効果が十分でなく、90 質量%を超える場合には電池性能
が低下するので好ましくない。

【0077】本発明の高分子電解質において、上記
(c) の非水系有機溶媒の含有量が組成物の総量を基準
にして 9.8 質量%未満の場合には電池性能の低下が生
じ、99.8 質量%を超える場合にはゲル化ができない
ので好ましくない。

【0078】また、上記 (c) の非水系有機溶媒中のリ
チウム塩の含有量、すなわち非水系有機溶媒 1 リットル
当たりのリチウム塩のモル数 (濃度) が 0.5 モル/リ

ットル (M) 未満の場合には電池性能の低下が生じ、
2.0 モル/リットル (M) を超える場合にも電池性能
の低下を生じるので好ましくない。

【0079】本発明の高分子電解質において、化学式
1、2 および 3 中の R₁ が炭素数 10 を超える、アルキ
ル基、フッ素化アルキル基、アリール基ないしフッ素化
アリール基の場合には、ゲル化時間の増加および電池性
能の低下が生じるので好ましくない。同様に、化学式
1、2 および 3 中の R₂ が炭素数 10 を超える、アルキ
ル基、フッ素化アルキル基、アリール基ないしフッ素化
アリール基の場合にも、ゲル化時間の増加および電池性
能の低下が生じるので好ましくない。

【0080】本発明の高分子電解質において、化学式 3
中の Y の構造式中の m が 10 を超える場合には、ゲル化
時間の増加および電池性能の低下が生じるので好まし
くない。

【0081】本発明の高分子電解質において、化学式 3
中の n が 6 を超える場合には、ゲル化時間の増加および
電池性能の低下が生じるので好ましくない。

【0082】上記 $n=1$ で Z が炭素数 12 を超えるアルキル基の場合には、ゲル化時間の増加および電池性能の低下が生じるので好ましくない。

【0083】上記 $n=2$ のときの Z の構造式中の k が 10 を超える場合には、ゲル化時間の増加および電池性能の低下が生じるので好ましくない。

【0084】本発明によるゲル状の高分子電解質において、上記重合は熱重合、電子ビームによる重合または UV による重合よりなる群から選択されるいずれか一つによりなされることが望ましい。UV による重合の場合には、200~400 nm の波長の光を使用し、熱重合の場合、重合温度は 20~100℃であることがさらに望ましい。

【0085】本発明による高分子電解質において、重合方法によって、UV による重合の場合には光重合開始剤としてベンゾフェノンまたは置換されたベンゾフェノン（例えば、トリメチルシリルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノンなど）のようなベンゾフェノン系化合物などを、熱重合の場合には重合開始剤として過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイルなどのジアルキルパーオキシド系化合物；アゾビスイソブチロニトリル（azobisisobutyronitrile；AIBN）、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）などのアゾ系化合物； t -ブチルパーオキシエステル、 t -アミルパーオキシベンゾエートなどのパーオキシエステル系化合物； t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルカーボネートなどのパーオキシカーボネート系化合物を使用し、電子ビームによる重合の場合には重合開始剤を使用する必要がない。

【0086】上記 UV による重合および熱重合の場合、上記ゲル状の高分子電解質を製造するための組成物は、上記重合開始剤を上記化学式 1、2 および 3 で表示される化合物の総量を基準として 0.1~10 質量% さらには含むことが望ましい。重合開始剤の含有量が上記化学式 1、2 および 3 で表示される化合物の総量を基準にして 0.1 質量% 未満の場合にはゲル化できないか、ゲル化時間が増加することになり、10 質量% を超える場合には、更なる添加によってもそれ以上の電池性能が向上しない。

【0087】上記組成物を電池ケース内に注入して密封した後で熱重合して電池を製造する場合において、重合開始剤の選定においてはアゾ系化合物より過氧化物（peroxides）を使用することが望ましい。なぜなら、アゾ系化合物の場合、熱重合時に非活性の窒素ガスが発生して均一な高分子電解質の生成を妨害して電池性能が低下する原因を生ずるが、過酸化物の場合、特にパーオキシカーボネート系化合物（peroxy carbonate compounds）、パーオキシエステル系化合物（peroxy ester compounds）、ジアルキルパーオキシド系化合物（diacyl perox

id compounds）の場合、熱重合時に電解液に対する溶解性に優れた CO_2 ガスを生じて均一な高分子電解質を生成できるからである。また CO_2 は陰極に安定した被膜を形成して電池性能を向上させることが知られているので、熱重合開始剤としては過酸化物を使用することが望ましい。

【0088】上記過酸化物の場合、ほとんどの化合物の有効反応開始温度が 100℃を超えると望ましくないもので、この温度を低めるための活性剤を添加することが望ましい。このような活性剤としては、公知のものが使用できるものであり、具体的な例としては、第三アミン化合物がある。過酸化物と第三アミン化合物よりなる開始剤システムは、レドックス開始剤システムとして知られており、自己硬化性アクリル樹脂（または常温重合アクリルレジン：self-curable acrylic resin）に多く使われている。

【0089】化学式 1 で表示される化合物の場合、重合反応を起こす不飽和二重結合だけでなく第三アミン基（ $-N(R_1)(R_2)$ ）を共に持っていて重合反応において反応のモノマーだけでなく活性剤として作用する。したがって、化学式 1 で表示される化合物を使用する場合、広範囲な温度範囲で作用できる重合開始剤を使用できる利点がある。一般の第三アミン化合物に比べて化学式 1 で表示される化合物が有する利点は、重合により生成される高分子マトリックスの一構成成分になるということである。一般の第三アミン化合物は反応後に高分子マトリックスの一構成成分ではない独立した状態で存在するので、電池の充放電時に電気化学的分解を起こして電池性能を低下させることがあるのに比べて、化学式 1 の化合物の場合、このような電気化学的分解反応に安定した状態にあるので電池性能の低下を防止できる。

【0090】本発明による高分子電解質において、上記リチウム塩が $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ および $LiN(CF_3SO_2)_2$ よりなる群から選択されてなる一つ以上であることが望ましい。

【0091】本発明によるゲル状の高分子電解質において、上記有機溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、ビニレンカーボネート、トリグリム、テトラグリム、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンおよびγ-ブチロラクトンよりなる群から選択されてなる一つ以上であることが望ましい。

【0092】上記他の技術的課題を解決するために本発明は、（a）リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードおよびアノードと、（b）上記カソードまたは上記アノードに請求項 1~12 のいずれか 1 項に記載の組成物を添加して重合してなるゲル状の高分子電解質を含むことを特徴とするリチウム 2 次電池を提供する。

【0093】また、このリチウム2次電池は、上記カソードと上記アノードとの間に介在された多孔性セパレータをさらに含む。

【0094】上記他の技術的課題を解決するために本発明は、リチウムイオンの吸入/放出が可能なカソードとアノード、およびこれらの間に介在された多孔性セパレータを具備する電池組立体を内蔵しているケース内に請求項1～12のいずれか1項による組成物が重合されてなるゲル状の高分子電解質を含むことを特徴とするリチウム2次電池を提供する。

【0095】従来のゲル状ポリマー電解質形成用モノマーとしては、主鎖が主にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドのようなポリアルキレンオキシド系列よりなり、これにアクリル、ビニル、エポキシなどの機能基を有するモノマーが主に利用されたが、本発明はポリアルキレンオキシド系列以外に新しく上記化学式1で表示される化合物、上記化学式2で表示される化合物またはこれらの混合物を使用して電解質の物理的特性および電気化学的特性を向上させる点にその特徴がある。

【0096】以下、本発明に係る組成物を利用してゲル状高分子電解質を製造する過程を述べれば次の通りである。

【0097】上記化学式1で表示される化合物、上記化学式2で表示される化合物またはこれらの混合物に上記化学式3で表示される化合物またはこれらの2種以上の混合物を前述したような割合で混合する。前述したような比率は、製造されるリチウム2次電池の電気化学的安全性、電池性能などを考慮して最適に選択してなるものである。

【0098】このような組成物にベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリルよりなる群から選択されるいずれか一つ以上の重合開始剤をさらに添加できる。

【0099】次いで、前述したような組成物にリチウム塩0.5～2モル/リットルを含有する非水系有機溶媒をさらに添加して攪拌して均一に混合する。

【0100】次に、この混合物を熱重合、電子ビーム重合またはUV重合方法で重合すればゲル状の高分子電解質を得られる。熱重合する場合には、重合温度は20～100℃が望ましく、UVによる重合の場合には200～400nmの波長の光を使用することが望ましい。重合温度が20℃未満の場合にはゲル化時間が増加し、100℃を超える場合にはリチウム塩分解などの副反応を生じるので好ましくない。またUVによる重合の波長が200nm未満の場合にはモノマー分解などの副反応を生じる場合があり、400nmを超える場合にはゲル化時間が増加するので好ましくない。

【0101】本発明で電解液を構成するリチウム塩と非水系有機溶媒は、本発明が属する技術分野で公知のものであれば特別の制限なしに使用可能であるが、リチウム

塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選択されてなる一つ以上であることが望ましく、非水系有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、ビニレンカーボネート、トリグリム、テトラグリム、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンおよびブチロクロトンよりなる群から選択されてなる一つ以上であることが望ましい。

【0102】以下、前述したゲル状の高分子電解質を含む本発明のリチウム2次電池の製造方法を説明する。

【0103】まず、電極活物質、バインダー、導電剤および溶媒を含む電極活物質組成物を利用して集電体上に電極活物質層を形成する。この時、電極活物質層を形成する方法としては、電極活物質組成物を集電体上に直接コーティングする方法や、または電極活物質組成物を別の支持体上部にコーティングおよび乾燥させた後、この支持体から剥離して得られたフィルムを集電体上にラミネーションする方法がある。ここで支持体は活物質層を支持できるものであればいずれも使用可能であり、具体的な例として、マイラーフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどがある。

【0104】本発明の電極活物質は、カソードの場合には LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物、アノードの場合はカーボン、グラファイトなどの物質が使われ、導電剤としてはカーボンブラックなどが使われる。ここで導電剤の含有量は、電極活物質(例： LiCoO_2)100質量部を基準として1～20質量部であることが望ましい。導電剤の含有量が1質量部未満の場合には電池性能の低下を招くおそれがあり、20質量部を超える場合には電池容量の低下を招くおそれがあるので好ましくない。なお、基準となる電極活物質は、カソードを製造する際はカソード活物質を、アノードを製造する際はアノード活物質を意味するものである。

【0105】上記バインダーとしては、ビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレンコポリマー(VdF/HFP copolymer)、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートおよびその混合物が使われ、その含有量は、電極活物質100質量部を基準として1～30質量部であることが望ましい。バインダーの含有量が1質量部未満の場合にはバインディング性能低下による電池性能の低下を招くおそれがあり、30質量部を超える場合には過度な抵抗による電池性能の低下を招くおそれがあるので好ましくない。なお、基準となる電極活物質は、カソードを製造する際はカソード活物質を、アノードを製造する際はアノード活物質を意味するものである。

【0106】上記溶媒としては、通常のリチウム2次電池で使われるものであればいずれも使用可能であり、具

体的な例としては、アセトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどがある。

【0107】このように製造されたカソードとアノード活物質層に前述したゲル状高分子電解質を製造するための組成物を添加した後に重合してゲル状高分子電解質が含浸または塗布されたカソードとアノード活物質層を製造し、ここにセパレーターを挿入するか、または挿入せずにこれらをジェリーロール (jelly-roll) 方式で巻き取って電極組立体 (図1) を作ったり、またはこれらを積層してバイセル (bi-cell) 構造の電極組立体 (図2) を作る。なお、カソードやアノードに組成物を添加する方法としては、特に制限されるものではなく、例えば、カソードやアノードに組成物を塗布、含浸、噴霧、吹付したり、あるいはカソードやアノードを組成物に浸漬するなどの方法が例示できる。次いで、この電極組立体をケース内に入れて密封すれば本発明によるリチウム2次電池が完成される。

【0108】本発明によるリチウム2次電池の他の製造方法は次の通りである。

【0109】前述したように製造したカソードとアノード活物質層を製造した後、ゲル状高分子電解質を含浸または塗布せずにカソードとアノード活物質層間にセパレーターを挿入してこれらをジェリーロール方式で巻き取ってなる電極組立体 (図1) を作ったり、またはこれらを積層してバイセル構造の電極組立体 (図2) を作る。

【0110】次いで、この電極組立体をケース内に入れて、前述したゲル状高分子電解質を製造するための組成物をケース内に注入する。その後、上記ケースを密封した後、得られた結果物を所定温度に調節されたオーブンに所定時間放置する。この時、オーブンの温度は20～100℃範囲を維持するように調節することが望ましい。20℃未満の場合にはゲル化時間が増加し、100℃を超える場合にはリチウム塩分解などの副反応を生じるので好ましくない。

【0111】前述したような本発明に係るリチウム2次電池の多孔性セパレーターは特別に制限されてはいないが、本発明では巻取りやすいポリエチレン (PE) セパレーター、ポリプロピレン (PP) セパレーター、PP/PE二重セパレーター、PP/PE/PPまたはPE/PP/PP三重セパレーター、ポリビニリデンフルオリドセパレーターまたはビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンコポリマーセパレーターを使用できる。

【0112】このようにしてゲル状の高分子電解質を得られ、電解質がゲル状で存在すれば外部に漏れる可能性が少ないので電解液漏れによる電池の安全性および信頼性低下を未然に防止できる。

【0113】

【実施例】以下、本発明を下記実施例をあげて説明するが、本発明が下記実施例だけに限定されるのではない。

【0114】実施例1

N-メチルピロリドン600mlにポリビニリデンフルオリド15gを入れて2時間混合して溶解した。この混合物にLiCoO₂ 470gとカーボンブラック

(Super-P; 3M社製) 15gを付加した後、これを5時間ボールミリングしてカソード活物質組成物を形成した。

【0115】上記カソード活物質組成物を320μmギャップのドクターブレードを使用して厚さが147μmで幅が4.9cmのアルミニウム薄膜上にコーティングおよび乾燥させてカソード電極板を作った。

【0116】一方、アノード電極板は次の過程によって製造した。

【0117】N-メチルピロリドン600mlにポリビニリデンフルオリド50gを付加して2時間混合して溶解した。この混合物にメゾカーボンファイバ (MCF; PETOKA社製) 449gとシュウ酸 (活物質の集電体に対する接着力を増大するために添加した) 1gを入れた後、これを5時間ボールミリングしてアノード活物質組成物を形成した。

【0118】上記アノード活物質組成物を420μmギャップのドクターブレードを使用して厚さが178μmで幅が5.1cmの銅薄膜上にコーティングおよび乾燥して単位アノード電極板を作った。

【0119】これと別に、セパレーターとしてはポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層セパレーターを使用し、この時、セパレーターの幅は5.25cmで厚さは18μmであった。

【0120】上記カソード電極板とアノード電極板との間に上記3層セパレーターを介在させた後、これをジェリーロール方式で巻き取って電極組立体を作った。次いでこの電極組立体をパウチ内に入れた。

【0121】一方、ジメチルアミノエチルメタクリレート1g、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート3g、ポリエチレングリコールジメタクリレート1g、1.3M濃度のLiPF₆が溶解されたEC/DEC (ECとDECの混合体積比は1:1である) 溶液15gおよびAIBN 0.06gを混合してゲル状電解質製造用組成物を製造した。この組成物3gを上記過程によって得られたパウチ電池に注入してから、これを密封した。次いで、結果物を75℃に調節されたオーブンで4時間放置することによってリチウム2次電池を完成した。

【0122】比較例1

ポリエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート4g、ポリエチレングリコールジメタクリレート2g、1.3M濃度のLiPF₆が溶解されたEC/DEC (ECとDECの混合体積比は1:1である) 溶液15gおよびAIBN 0.06gを混合してゲル状電解質製造用組成物を製造したことを除いては実施例1と同

じ方法でリチウム 2 次電池を完成した。

【0123】実施例 2

ジメチルアミノエチルアクリレート 1 g、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート 2.5 g、エトキシレーティッドトリメチロールプロパントリアクリレート (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) 0.5 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート 2 g、1.3M 濃度の LiPF₆ が溶解された EC/DEC (EC と DEC の混合体積比は 1:1 である) 溶液 15 g および AIBN 0.06 g を混合して 10

【0124】実施例 3

シアノエチルアクリレート 2 g、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート 3 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート 1 g、1.3M 濃度の LiPF₆ が溶解された EC/DEC (EC と DEC の混合体積比は 1:1 である) 溶液 15 g および AIBN 0.06 g を混合してゲル状電解質製造用組成物を製造したことを除いては実施例 1 と同じ方法でリチウム 2 次電池を完成した。 20

【0125】実施例 4

シアノエチルアクリレート 3 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート 3 g、1.3M 濃度の LiPF₆ が溶解された EC/DEC (EC と DEC の混合体積比は 1:1 である) 溶液 15 g および AIBN 0.06 g を混合してゲル状電解質製造用組成物を製造したことを除いては実施例 1 と同じ方法でリチウム 2 次電池を完成した。

【0126】実施例 5

実施例 1 で製造したカソード電極板に実施例 1 のゲル状高分子電解質製造用組成物を塗布して 85℃ で 1 時間加熱してゲル状高分子電解質が含浸、塗布されたカソードを製造した。次いで実施例 1 のようにセパレーターおよびアノードを位置させてジェリーロールタイプで巻き取ってケースに入れて密封してリチウム 2 次電池を製造した。

【0127】実施例 6

AIBN の代りにベンゾフェノンを使用して UV ($\lambda_{max} = 360 \text{ nm}$) を 10 秒照射してゲル状高分子電解質が含浸、塗布されたカソードを製造したことを除いては実施例 5 と同じ方法でリチウム 2 次電池を完成した。 40

【0128】実施例 7

実施例 3 で製造したカソード電極板に実施例 3 のゲル状高分子電解質製造用組成物を塗布して 85℃ で 1 時間加熱してゲル状高分子電解質が含浸、塗布されたカソードを製造した。次いで実施例 1 のようにセパレーターおよびアノードを位置させてジェリーロールタイプで巻き取ってケースに入れて密封してリチウム 2 次電池を製造した。

【0129】実施例 8

AIBN の代りにベンゾフェノンを使用して UV ($\lambda_{max} = 360 \text{ nm}$) を 10 秒照射してゲル状高分子電解質が含浸、塗布されたカソードを製造したことを除いては実施例 5 と同じ方法でリチウム 2 次電池を完成した。

【0130】比較例 2

前記ゲル状電解質製造用組成物の代わりに、1.3M の LiPF₆ が溶解された EC:DMC:DEC (体積比 = 3:3:4) 溶液 (宇部興産株式会社製) を注入し 75℃ における熱重合工程を施さないことを除けば、実施例 1 と同様な方法によりリチウム 2 次電池を完成した。

【0131】上記実施例 1～8 および比較例 1～2 によって製造されたリチウム 2 次電池に対して信頼性と安全性評価を行った。85℃ で 4 時間放置する高温放置試験および 10 秒間 40 kgf/cm² の圧力で加圧して電池が漏れるかどうかを試験した。

【0132】評価結果、実施例 1～8 のリチウム 2 次電池は、比較例 1～2 の場合と比較して信頼性と安全性に優れることが分かった。実施例 1～8 のリチウム 2 次電池は、液状の電解質を使用する比較例 2 の場合と比較してゲル状の電解質の使用により電解液が外部に漏れたり、電解液によって電極組立体やパウチがスエリングされる現象がないため、信頼性と安全性が低下する可能性がない。

【0133】図 3 は、実施例 1 の電池と比較例 1 の電池に対して 1C 充放電による寿命特性を測定した結果を示すものである。図 3 を参照すれば、100 サイクル中に実施例 1 の電池の容量低下が比較例 1 の電池の容量低下よりはるかに少ないことが分かる。

【0134】

【発明の効果】本発明によれば、電解液によるスエリング現象を効果的に抑制して電解液が外部に漏れず、それにより電池の信頼性および安全性の低下を防止できるリチウム 2 次電池を得られる。

【0135】本発明について上記実施例を参考にして説明したが、これは例示的なものに過ぎず、本発明に属する技術分野の通常の知識を有する者であればこれより多様な変形および均等な他の実施例が可能であるという点を理解するはずである。したがって、本発明の真の保護範囲は特許請求の範囲の技術的思想により決まらねばならない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来技術によるリチウムイオン電池の一実施例を模式的に示す分離斜視図である。

【図 2】 従来技術によるリチウムイオンポリマー電池の他の一実施例を模式的に示す分離斜視図である。

【図 3】 実施例 1 および比較例 1 の電池に対する 1C 充放電寿命特性を測定したグラフである。

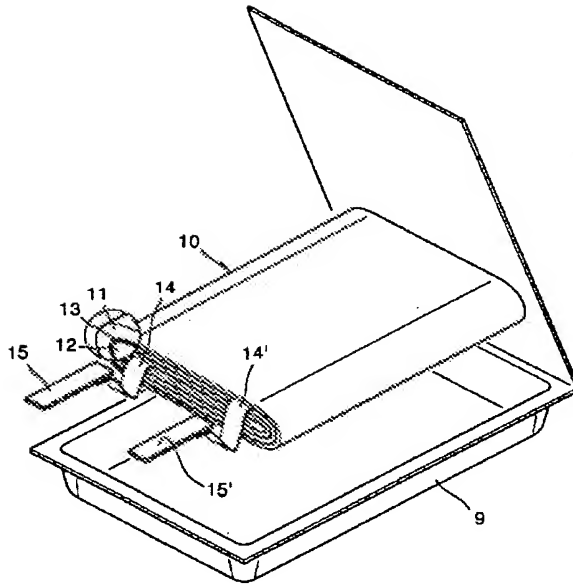
【符号の説明】

50 9、22…電池ケース、 10、21…電極組

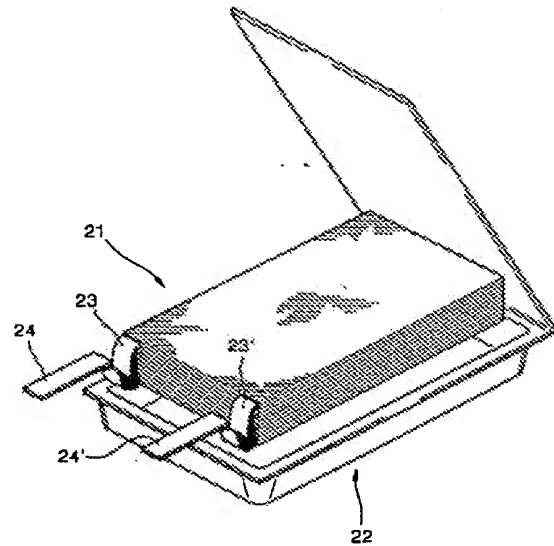
立体、11…カソード、
ド13…セパレーター、

12…アノー *ードタップ、14'、23'…アノーードタップ、15、
14、23…カソ* 15'、24、24'…電極端子。

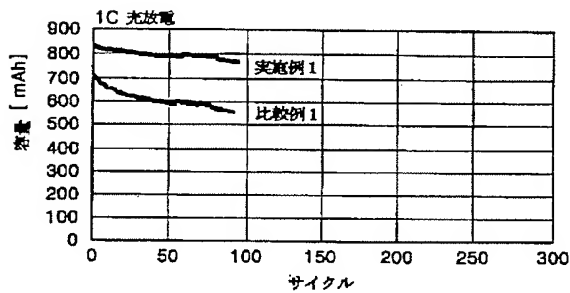
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード' (参考)

C 0 8 F 216/00
218/00
220/10
220/34
220/54
H 0 1 M 4/02
4/58

C 0 8 F 216/00
218/00
220/10
220/34
220/54
H 0 1 M 4/02
4/58

B

(72) 発明者 李 庚 嬉

大韓民国忠清南道天安市聖城洞500番地
宇成アパート107棟405号

F ターム(参考) 4J011 HA03 HB02 HB17 HB22 HB26
PA04 PA07 PB27 PC02
4J015 AA04 AA05 BA03 BA07
4J100 AL08P AL08Q AL66Q AL67Q
BA02Q BA06Q BA07Q BA08Q
BA31P BA40P BC43P CA04
CA05 FA03 FA19 FA28 FA30
JA43
5H029 AJ12 AK03 AL07 AL08 AM00
AM02 AM03 AM07 AM16 BJ02
CJ02 CJ11 DJ04 EJ12 HJ00
HJ01 HJ02 HJ10 HJ14
5H050 AA15 BA17 CA08 CB08 CB09
FA05